

Plasticized polyvinyl butyral and sheetPatent Number: ☐ US6559212

Publication date: 2003-05-06

Inventor(s): MORAN JAMES R (US); D ERRICO JOHN J (US); KRACH MARY S (US); JEMMOTT BERKELEY A (US)

Applicant(s): MONSANTO CO (US)

Requested Patent: ☐ WO9724230

Application Number: US19950580952 19951229

Priority Number (s): US19950580952 19951229

IPC Classification: C08K5/10; C08K5/101

EC Classification: B32B17/10G28, C08J5/18, C08K5/103Equivalents: CA2241653, CN1106278B, CN1209092, CZ9802002, DE69609992D, DE69609992T, ☐ EP0877665 (WO9724230), B1, ES2151193T, JP2001515527T, ☐ PT877665T

Abstract

Polyvinyl butyral resin and sheet having a hydroxyl content less than 19.5, preferably about 17 to 19 weight %, calculated as polyvinyl alcohol, plasticized with a compatible amount of triethylene glycol di-2-ethylhexanoate

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2001-515527
(P2001-515527A)

(43) 公表日 平成13年9月18日 (2001.9.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 29/14		C 0 8 L 29/14	
C 0 8 J 5/18	CEX	C 0 8 J 5/18	CEX
C 0 8 K 5/103		C 0 8 K 5/103	
// C 0 8 L 29:14		C 0 8 L 29:14	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-524374
 (86) (22) 出願日 平成8年12月24日 (1996.12.24)
 (85) 翻訳文提出日 平成10年6月29日 (1998.6.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/US 96/20099
 (87) 国際公開番号 WO 97/24230
 (87) 国際公開日 平成9年7月10日 (1997.7.10)
 (31) 優先権主張番号 08/580, 952
 (32) 優先日 平成7年12月29日 (1995.12.29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), CA, CN, CZ, J P, KR, MX

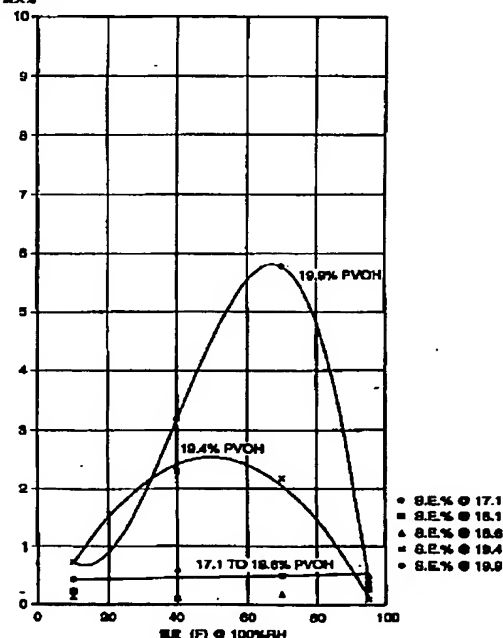
(71) 出願人 ソリュテア・インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国、ミズーリ・63166-
 67600、セント・ルイス、オリブ・ブル
 バード・10300
 (72) 発明者 デリコ、ジヨン・ジエイ
 アメリカ合衆国、コネチカット・06033、
 グラストンパリー、ワシントン・ストリー
 ト・62
 (72) 発明者 ジエモット、パークリー・エイ
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ・
 01109、スプリングフィールド、パークシ
 ヤー・アベニュー・246
 (74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可塑化ポリビニルブチラール及びシート

(57) 【要約】

相溶性量のトリエチレングリコール ジー2-エチルヘキサノエートで可塑化した、ポリビニルアルコールとして計算して、19.5重量%未満、好ましくは約17~19重量%のヒドロキシル含有量を有するポリビニルブチラール樹脂及びシート。

可塑剤に基づく
損失%

【特許請求の範囲】

1. 相溶性量のトリエチレングリコール ジー 2 - エチルヘキサノエートで可塑化した、ポリビニルアルコールとして計算して 19.5 重量%未満のヒドロキシル含有量を有するポリビニルブチラール樹脂。
2. ヒドロキシル含有量が約 17 ~ 19 % のポリビニルアルコールであることを特徴とする、請求項 1 に記載の可塑化ポリビニルブチラール樹脂。
3. 相溶性量のトリチレングリコール ジー 2 - エチルヘキサノエートで可塑化した、ポリビニルアルコールとして計算して 19.5 重量%未満のヒドロキシル含有量を有するポリビニルブチラール樹脂から形成されたシート。
4. ヒドロキシル含有量が約 17 ~ 19 % のポリビニルアルコールであることを特徴とする、請求項 3 に記載のシート。

【発明の詳細な説明】

可塑化ポリビニルブチラール及びシート発明の背景

本発明は、可塑化ポリビニルブチラール（PVB）、より特定のには、相溶性可塑剤を含むPVBシートに関する。

可塑化PVBシートは、ビルや自動車の窓、ショーケース、写真、文書などの保護ガラスに用いるための1種以上の硬質層、例えばガラスを含む光透過性ラミネートとして用いられている。可塑化シートは、例えば、急停車後に自動車に乗っている人の頭がラミネートウインドーの硬質層に当たったり、又は異物がラミネートの外側にぶつかったときに、エネルギーを吸収し、砕解を防止する。PVB樹脂は、ポリマー鎖中にガラスへの接着力を強化するヒドロキシル基を含む。

可塑剤は、ラミネートの性能特性のバランスをとるように慎重に選択しなければならない。費用／便益性能は、価値ある商業上の特性を有する安全ラミネートに関する可塑化PVBの評価において引き続き重要なものである。

発明の要旨

このたび、従来系のと比べて可塑剤とPVBとの相溶性（樹脂と可塑剤の相互親和性）が改良された可塑化PVB組成物が開発された。

従って、本発明の主要目的は、可塑剤とPVB樹脂との相溶性が改良された可塑化PVB組成物を提供することである。

別の目的は、容易に入手し得る比較的低価格の出発物質から合成される可塑剤を用いる、相溶性可塑化PVB組成物を提供することである。

これらの目的は、相溶性量のトリエチレングリコール ジー2-エチルヘキサノエート（3GEH）で可塑化された、ポリビニルアルコールとして計算して、19.5重量%未満、好ましくは約17～19重量%のヒドロキシル含有量をもつポリビニルブチラール樹脂により達成される。

該組成物から形成されたシートも提供する。

図面の簡単な説明

本発明全体の説明において、PVB中の種々の量のポリビニルアルコール（PVOH）における3GEHとPVBとの相溶性をグラフで示す添付図面を参照する。

発明の詳細な説明

PVB組成物中のトリエチレングリコール ジー2-エチルヘキサノエートはPVB樹脂を可塑化する。樹脂相溶性有効量は、ラミネートの用途に望ましい特性に応じて異なる。一般に、PVB樹脂100部当たりの部（PPHR）として35～45部の可塑剤を用いる。

可塑剤と樹脂の相溶性は、ラミネートと中間層が使用中に遭遇し得る種々の条件全てに対して暴露されたときに安全ラミネートのガラス層間の中間層として用いられるシートの一体性の維持に重要である。シートからの滲出による可塑剤の損失が大きすぎると、シート組成物のガラス転移温度が上昇し、ラミネートの衝撃性能が低下する点でラミネート性能に悪影響を及ぼす。

PVB樹脂は、レーザー光線の低角度散乱を用いるサイズ排除クロマトグラフィーにかけて測定すると、70,000を超える、好ましくは約100,000～250,000の重量平均分子量を有する。重量ベースでは、PVBは、ポリビニルアルコール（PVOH）として計算して、典型的には19.5%未満、好ましくは約17～19%のヒドロキシル基；ポリビニルエステル、例えば、アセテートとして計算して、0～10%、

好ましくは0～3%の残留エステル基を含み、残りはアセタール、好ましくはブチルアルデヒドアセタールであるが、場合によってはブチラール以外のアセタール基、例えば、1992年8月11日に発行された米国特許第5,137,954号に開示されているような2-エチルヘキサナールを微量含む。

PVB樹脂は、PVOHとブチルアルデヒドを酸触媒の存在下に反応させ、次いで、触媒を中和し、樹脂を分離、安定化、乾燥する公知水性又は溶媒アセタール化法に従って製造する。

PVB樹脂は、Monsanto社からButvar®樹脂と

して市販されている。

約0.13～1.3mmの非臨界的厚さのシートとしての可塑化PVBは、樹脂と可塑剤を混合し、好ましくは（市販の系の場合）混合組成物をシート押出ダイを通して押出す、即ち、熔融可塑化PVBを、実質的に形成されるシートのサイズに一致する横に長く縦に狭いダイ開口部を通して押出すか、又は押出ダイから出てきた熔融ポリマーをダイ出口に近接するダイロール上に流延してポリマーの一方の面に所望の表面特性を付与することにより形成する。ロール表面が細かいピークとバレーを有している場合、ロールに接触するシートの面は一般にバレー

とピークに一致する粗面を有する。他方の面の粗さは、例えば、米国特許第4,281,980号の図4に示されているような押出ダイ開口部を設計して得ることができる。押出シートの片面又は両面に粗面を形成する他の公知方法は、ポリマーの分子量分布、含水量及び熔融液の温度の1種以上を特定・制御することを含む。これらの方法は、米国特許第2,904,844号；同第2,909,810号；同第3,994,654号；同第4,575,540号及びヨーロッパ特許第0,185,863号に開示されている。押出ダイの下流でエンボスすることによってもシート表面を粗くできる。公知のように、この粗さは一時的なもので、積層中の脱気を容易にし、積層後、シートとガラスとの接着中の高温及び高圧により熔融されてシート表面は平滑となる。ガラスへの積層は一般に公知手順に従う。

本発明のシートは、染料、顔料、紫外線安定剤、酸化防止剤、接着力調節塩などのような性能を強化する添加剤を任意に含み得る。

以下の実施例により本発明を説明するが、該実施例は本発明を制限するものではない。量及び百分率は重量に基づく。

実施例中に記載されている特性は、実質的に以下の手順に従って測定する。

PVB残留ヒドロキシル（%PVOH）：ASTM 1396。

自然滲出－（S.E.）は、予想操作温度及び湿度の極値での可塑剤－PVB樹脂の相溶性を測定する。可塑剤とPVBをブレンドし、50rpmで回転する

シグマブレードを具備するBraabenderミキサー中、150℃で8分間（可塑剤の量を考慮して）処方して、 $31 \pm 1^\circ\text{C}$ のガラス転移温度 T_g とする。加熱した油圧プレス（149℃、5.5MPa、5分間）を用い、可塑化PVBを0.76mmの厚さのシートに加圧し、 $17.5 \times 38\text{mm}$ の試料に切断し、デシケーター中で5日間乾燥し、計量して乾燥重量を測定する。試料を湿式デシケーター（100%RHを構成する量の水を含む閉鎖チャンバー）に入れ、種々の温度で7日間保持する。試料表面から滲出した可塑剤を軽くふき取って滲出した可塑剤を除去し、次いで試料を5日間デシケーター中で乾燥する。自然滲出として初期可塑剤重量からの重量損失%を計算する。

実施例 1 ～ 5

種々の量の液体3GEH可塑剤を含む下記のPVB残留ヒドロキシル含有量を有するPVB樹脂をブレンドし、シートに成形し、自然滲出テストを用いて相溶性をテストする。 $31 \pm 1^\circ\text{C}$ の T_g を得るように（PVB樹脂100部当たりの可塑剤部の量を変えて）配合する。結果を表1に示し、（S. E.）を図面に示す。

表 1

実施例	P P H R	% P V O H
1	37.6	17.1
2	39.2	18.1
3	40.2	18.6
4	41.7	19.4
5	43.1	19.9

図面に示されている、実施例4、5と比較した実施例1～3の自然滲出の結果は、商業用のPVBシートが遭遇する可能性がある温度及び湿度の全範囲にわたって可塑剤損失率が1%未満であるという点で、17.1～18.6%PVOHという狭い範囲において3GEH可塑剤とPVB樹脂種が予想外の相溶性を有することを示している。図面のグラフは、実施例4、5

の組成物を高温、例えば、約95°F(35℃)に加熱すると、過剰な滲出が回避されることを示唆しているが、これを商業的に実施することは不可能である。というのは、そのような高温では、貯蔵中の可塑化シートの接触層が互いに粘着する(ブロッキングする)。19.5%PVOH未満で生ずる3%未満の損失率は最上限であると考えられる。好ましいPVOHレベルは、19%以下、例えば、約17~19%である。

実施例 6 ~ 9

種々の3GEH可塑化PVB組成物からなるシートを、ロール形態で、50°F(10℃)の倉庫中で約9ヶ月間、シート湿分約0.4~0.6%で貯蔵した。シートの組成は以下の通りであった：

<u>実施例</u>	<u>P P H R</u>	<u>% P V O H</u>
6	4 1	1 8 . 3
7	3 9 . 5	1 8 . 6
8	4 4	2 0 . 0
9	4 2	2 0 . 3

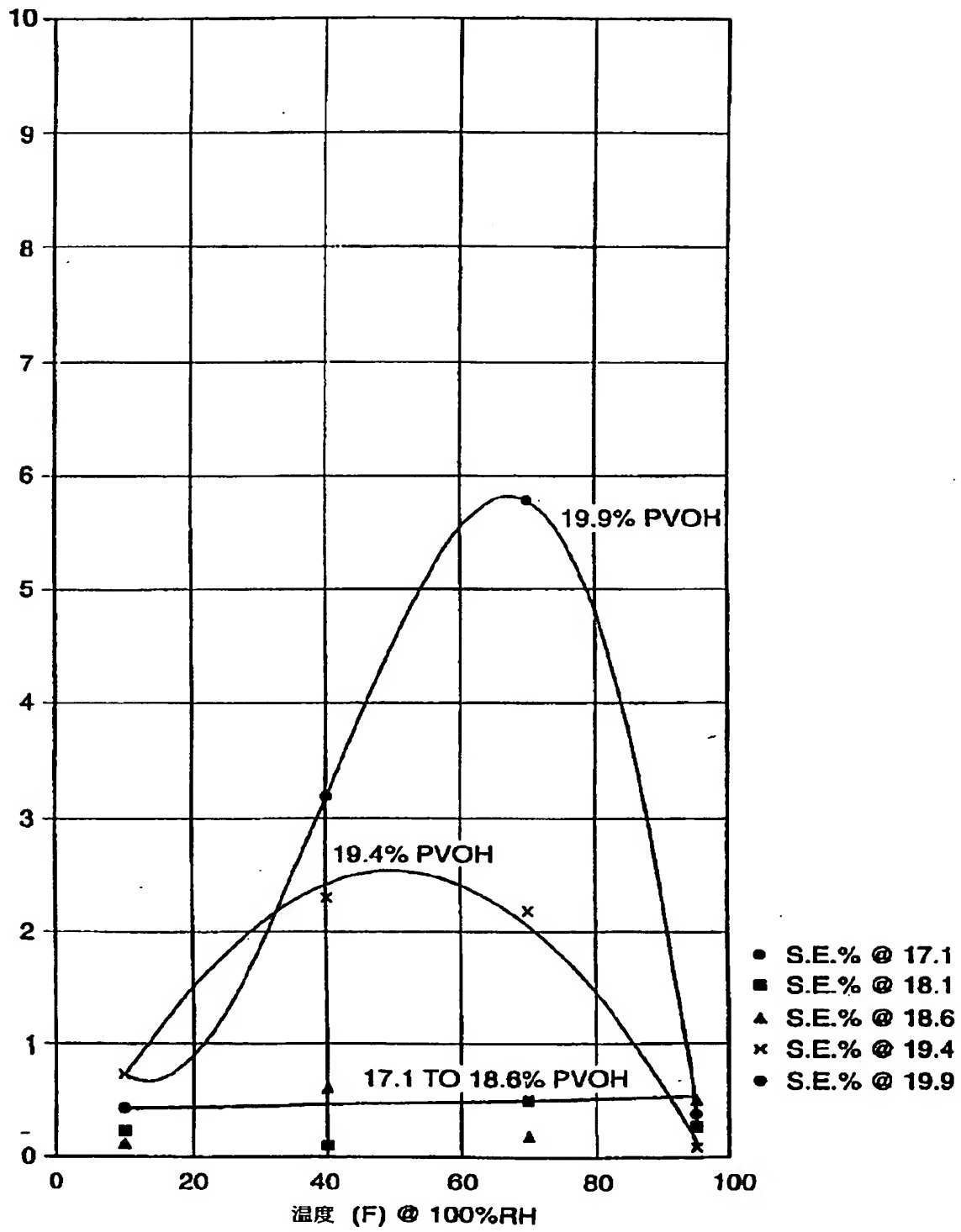
これらのロールを巻き出し、目視検査すると、実施例8、9のシートは許容不能な可塑剤表面フィルムを有していたが、実

施例6、7のシートには該フィルムは認められなかった。この結果は、実施例1~5の実験室での結果を商業的な使用においても裏付けるものである。

上記説明は例示に過ぎず、これを限定的に解釈してはならない。当業者には種々の修正及び変更が示唆されよう。従って、上記説明は例に過ぎず、本発明の範囲は以下の請求の範囲から確認されるものとする。

【 図 1 】

可塑剤に基づく
損失%



【手続補正書】特許法第 184 条の 8 第 1 項

【提出日】平成 9 年 7 月 17 日 (1997. 7. 17)

【補正内容】

請求の範囲

1. ポリビニルブチラールに対して相溶性量のトリエチレングリコール ジー 2-エチルヘキサノエートで可塑化した、ポリビニルアルコールとして計算して 17～19.4 重量%のヒドロキシル含有量を有するポリビニルブチラール樹脂。
2. ヒドロキシル含有量が 17～19 重量%のポリビニルアルコールであることを特徴とする、請求項 1 に記載の可塑化ポリビニルブチラール樹脂。
3. ポリビニルブチラールに対して相溶性量のトリエチレングリコール ジー 2-エチルヘキサノエートで可塑化した、ポリビニルアルコールとして計算して 17～19.4 重量%のヒドロキシル含有量を有するポリビニルブチラール樹脂から形成されたシート。
4. ヒドロキシル含有量が 17～19 重量%のポリビニルアルコールであることを特徴とする、請求項 3 に記載のシート。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internat. Application No.
PCT/US 96/20099

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 B32B17/10 C08K5/103 C08J5/18 C08L29/14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B32B C08K C08L C08J		
Documentation searched other than minimum documentation, to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 01 252 556 A (KURARAY CO LTD) 9 October 1989 see examples 6-8, COMP4, see example COMP5; table 3 ---	1
X	US 2 274 672 A (DENNISON) 3 March 1942 see example 1 -----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, each combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
21 April 1997		23.05.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer: Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No. PCT/US 96/20099
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 01252556 A	09-10-89	NONE	
US 2274672 A	03-03-42	NONE	

フロントページの続き

- (72)発明者 クラッチ, メアリー・エス
アメリカ合衆国、マサチューセッツ・
01106、ロングメドウ、パインウツド・ド
ライブ・632
- (72)発明者 モラン, ジェームズ・アール
アメリカ合衆国、マサチューセッツ・
01106、ロングメドウ、エイボンデイル・
ロード・48